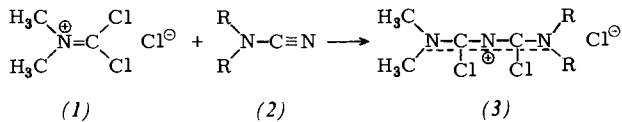


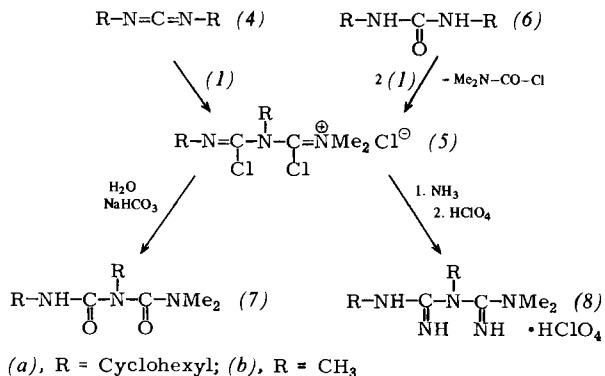
Neue Reagentien für die Synthese von Heterocyclen aus Carbodiimiden und Phosgeniminiumsalzen^[1]

Von *Asher Elgavi* und *Heinz Günter Viehe* [*]

(Dichlormethylen)dimethylammoniumsalze („Phosgeniumsalze“) (1) sind stabile elektrophile Reagentien vom Mannich-Böhme- und Vilsmeier-Haack-Arnold-Typ^[2]. Diese Salze addieren sich schnell an elektronenreiche Mehrfachbindungen; z. B. ergeben sie mit Cyanamid (2) das Azatrimethincyanin (3)^[3].

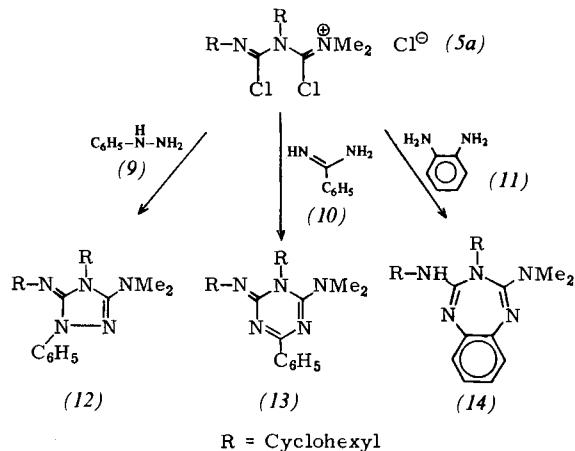


Wir fanden jetzt, daß Carbodiimide (4) mit (1) die Addukte (5) bilden. Die gleichen Addukte entstehen auch aus *N,N'*-disubstituierten Harnstoffen (6) mit (1). Die mit (3) isomeren Biselektrophile (5) können als Trichloride des 1,1,3,5-tetrasubstituierten Biurets (7) aufgefaßt werden, in das sie bei der Hydrolyse übergehen. Aminolyse oder Ammonolyse von (5) führt zu den Biguaniden (8) (siehe Tabelle 1).



(1,3-Dichlor-2,4-dicyclohexyl-2,4-diaza-3-butenyliden)dimethylammoniumchlorid (*5a*) ist ein wertvolles Reagens für

den Ringschluß zu Heterocyclen, z. B. zum Triazolinimin (12), zum Triazinimin (13) und zum Benzotriazepin (14) (siehe Tabelle 1).



Arbeitsvorschriften

(5a): Eine Mischung aus Dicyclohexylcarbodiimid (4a) und (1) (Molverhältnis 1:1) in Chloroform wird bei Raumtemperatur bis zur Auflösung von (1) gerührt. Nach dem Einengen der Lösung wird (5a) mit Ether als weißer, hygroskopischer Niederschlag gefällt.

(5b): 1,3-Dimethylharnstoff (6b) und (1) (Molverhältnis 1:2) werden in Chloroform unter Rückfluß bis zur Auflösung von (1) erhitzt (ca. 1 h) und wie bei (5a) beschrieben aufgearbeitet.

(14): Eine unter Rückfluß siedende Mischung von 3.68 g (5a) und 10.8 g *o*-Phenyldiamin (11) in 40 ml Dichlormethan wird über Nacht gerührt. Nach dem Einengen wird die Lösung mit wasserfreiem Ether versetzt, wobei das farblose Hydrochlorid von (14) ausfällt (4.6 g, 87 % Ausbeute). Die Base (14) wird durch Behandlung mit konz. KOH bei 0°C freigesetzt und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. – (12) und (13) werden analog dargestellt.

Tabelle 1. Eigenschaften der neuen Verbindungen.

Verb.	R	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [cm ⁻¹] (in CHCl ₃)	¹ H-NMR (δ -Werte) [a]
(5a)	C ₆ H ₁₁	95	95	2940, 2860, 1720, 1650, 1620	1.0–2.5 (20H, m), 3.5 (2H, m), 3.8 (6H, s)
(5b)	CH ₃	94	Öl	2960, 2700, 1720, 1655	3.2–3.4 (m)
(7a)	C ₆ H ₁₁	95	154	3000, 2940, 2880, 1640, 1500	1.0–2.0 (20H, m), 2.95 (6H, s), 3.5–3.8 (2H, m), 5.0 (1H, d, J = 7.5 Hz) [b]
(8a)·HClO ₄	C ₆ H ₁₁	80	190	3440, 3360, 2930, 2850, 1595, 1565, 1500, 1100	1.0–2.1 (20H, m), 3.05 (6H, s), 3.3–3.5 (2H, m), 5.3–5.7 (4H, br.) [b]
(12)	C ₆ H ₁₁	30	92	2930, 2860, 1630, 1580	1.0–2.0 (20H, m), 2.70 (6H, s), 2.8 (2H, m), 7.3 (5H, m)
(13)	C ₆ H ₁₁	72	154	2925, 2850, 1635, 1590, 1535	1.2–1.9 (18H, m), 2.6 (2H, m), 3.07 (6H, s), 3.5 (1H, m), 4.2 (1H, m), 7.4 (3H, m), 8.3 (2H, m)
(13)·HCl [c]	C ₆ H ₁₁	80	140	2930, 2850, 1635, 1585, 1538, 1492	1.3–2.0 (20H, m), 3.44 (6H, s), 4.1–4.2 (2H, m), 7.5 (3H, m), 8.42 (2H, m), 10.2 (1H, d, J = 7 Hz) [b]
(14)	C ₆ H ₁₁	70	142	3440, 3030, 2930	1.0–1.9 (18H, m), 2.3 (2H, m), 3.13 (6H, s), 3.5 und 3.74 (2H, m), 4.20 (1H, m), 6.9–7.1 (4H, m)

[a] In CDCl_3 , TMS = 0.

[b] NH-Protonen, mit $\text{F}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{D}$ austauschbar.

[c] Protonierung am exocyclischen Imino-Stickstoffatom, da die CH—NH-Kopplung beobachtet wurde.

[*] Dr. A. Elgavi
Bar Ilan University
Ramat-Gan (Israel)
Prof. Dr. H. G. Viehe
Laboratoire de Chimie Organique
Université de Louvain
Place Louis Pasteur, 1
B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgique)

Eingegangen am 20. Januar 1977 [Z 653a]

- [1] Iminium-Chemie, 16. Mitteilung. – 15. Mitteilung: *B. Caillaux, P. George, F. Tataruch, Z. Janousek, H. G. Viehe*, Chimia 30, 387 (1976).
- [2] Zusammenfassungen siehe *H. Böhme, H. G. Viehe*: Iminium Salts in Organic Chemistry. Wiley, New York 1976.
- [3] *Z. Janousek, H. G. Viehe*, Angew. Chem. 85, 90 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 74 (1973).